

L19 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2010 THOMSON REUTERS on STN  
AN 1981-60560D [198134] WPIX Full-text  
TI Electrode, especially cathode for electrolysis of brine - has  
active coating of  
    iron with specified nickel and/or cobalt content to reduce  
hydrogen  
    overvoltage  
DC E36; J03; M11; X25  
IN HABERMANN W; HAMMES P; WINTERMANN K  
PA (BADI-C) BASF AG  
CYC 1  
PI DE 3003819 A 19810813 (198134)\* DE 11  
<--  
ADT DE 1980-3003819 19800202; DE  
    1981-3102306 19810124  
PRAI DE 1981-3102306 19810124  
    DE 1980-3003819 19800202  
IC IC C25B0001-34; C25B0011-04; C25D0003-56; C25D0007-00  
EPC C25B0011-04D4  
AB DE 3003819 A UPAB: 20050419  
    Electrodes, especially cathodes for alkali chloride electrolysis  
    cells, consist of an electrically conducting support with active  
    layers containing Ni and/or Co in addition to Fe, the Ni and/or Co  
    content being 10-20 weight%. The electrodes have a low H<sub>2</sub>  
    overvoltage and can be made reproducibly without deforming the  
    support.  
    The active layers are produced electrolytically on the  
    cathodically polarised support using an acetate-buffered acetic  
    acid electrolyte containing Fe and also Ni and/or Co salts. The  
    electrolyte pref. contains 1.5-10 (weight)% acetic acid, 1.0-12%  
    acetate and 0.5-20 g/l Fe, Co and/or Ni salts (w.r.t. the metal  
    content of the salts).  
FS CPI; EPI  
MC CPI: E31-B01; E33-A; J03-B01; M11-C  
    EPI: X25-R01B

ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2010 ACS on STN

AN 1981:558804 CAPLUS full-text

DN 95:158804

OREF 95:26401a,26404a

ED Entered STN: 12 May 1984

TI Cathodes for alkali metal chloride electrolysis cells

IN Habermann, Wolfgang; Hammes, Peter; Wintermantel, Klaus

PA BASF A.-G. , Fed. Rep. Ger.

SO Ger. Offen., 11 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

CC 72-10 (Electrochemistry)

Section cross-reference(s): 49

FAN.CNT 1

| PATENT NO.           | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE |
|----------------------|------|----------|-----------------|------|
| PI DE 3003819        | A1   | 19810813 | DE 1980-3003819 |      |
| 19800202 <--         |      |          |                 |      |
| DE 3102306           | A1   | 19820114 | DE 1981-3102306 |      |
| 19810124             |      |          |                 |      |
| DE 3102306           | C2   | 19891109 |                 |      |
| PRAI DE 1980-3003819 | A1   | 19800202 |                 |      |

CLASS

| PATENT NO.  | CLASS | PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES              |
|-------------|-------|---|
| DE 3003819  | IPCI  | C25B0011-04 [ICM]; C25B0011-00 [ICM,C*];        |
| C25B0001-34 |       | [ICS]; C25B0001-00 [ICS,C*]; C25D0003-56 [ICS]; |
|             | IPCR  | C25D0007-00 [ICS]                               |
|             | ECLA  | C25B0011-00 [I,C*]; C25B0011-04 [I,A]           |
| DE 3102306  | IPCI  | C25B0011-04 [ICM]; C25B0011-00 [ICM,C*];        |
| C25B0001-46 |       | [ICS]; C25B0001-00 [ICS,C*]                     |
|             | IPCR  | C25B0011-00 [I,C*]; C25B0011-04 [I,A]           |
|             | ECLA  | C25B0011/04D4                                   |

AB The title cathodes especially for brine electrolysis have an active surface containing electrodeposited Fe-group alloys. Thus, an Fe plate was etched in acid, washed, and electroplated in an acetate bath containing: HOAc 30, NH4OAc 38.5, FeCl2·4H2O 25.5 and NiCl2·6H2O in 930 mL of H2O. The plating was done for 10 min at 82° using a c.d. of 300 mA/cm2. The resulting plate contained Fe 86 and Ni 13.8%. The overvoltage as determined at 0.15 to 2.8 kA/m2 was 18-27 mV. In a similar bath containing no Fe salt the resulting electroplate had an overvoltage of 230 mV at 1.5 kA/m2.

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 30 03 819 A 1

⑬ Int. Cl. 3:  
**C 25 B 11/04**  
C 25 B 1/34  
C 25 D 3/56  
C 25 D 7/00

⑭ Aktenzeichen: P 30 03 819.8  
⑮ Anmeldetag: 2. 2. 80  
⑯ Offenlegungstag: 13. 8. 81

⑰ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑱ Erfinder:  
Habermann, Wolfgang, 6500 Mainz, DE; Hammes,  
Dipl.-Ing. Dr., Peter, 6715 Lambsheim, DE; Wintermantel,  
Dipl.-Ing. Dr., Klaus, 6940 Weinheim, DE

DE 30 03 819 A 1

④ Elektroden

DE 30 03 819 A 1

ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI BERLIN 06.81 130 033/52

6/80

3003819

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034265

Patentansprüche

1. Elektroden, insbesondere Kathoden für Chloralkali-Elektrolysezellen, bestehend aus einem Träger aus einem elektrisch leitenden Material und darauf aufgebrachten Aktivschichten, die neben Eisen Nickel und/oder Kobalt enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der Nickel- und/oder Kobaltgehalt 10 bis 20 Gew.% beträgt.
- 10 2. Verfahren zur Aufbringung der Aktivschichten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schichten elektrolytisch auf den kathodisch polarisierten Träger unter Verwendung eines Eisen- sowie Nickel und/oder Kobaltsalze enthaltenden acetatgepufferten essigsauren Elektroyten abscheidet.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Essigsäuregehalt im Elektrolyten 1,5 bis 10 Gew.%, der Acetatgehalt 1,0 bis 12 Gew.% und der Gehalt an Eisen, Kobalt und/oder Nickelsalzen 0,5 bis 20 g/l, bezogen auf den Metallgehalt der Salze, beträgt.

25

30

35 // 226/79 Ki/G1 01.02.1980

130033/0052

-2-

### Elektroden

Technische Elektrolysen, insbesondere die Chloralkalielektrolysen nach dem Diaphragmen- und Membranverfahren, bei  
5 denen kathodisch Wasserstoff entwickelt wird, erfordern Kathodenmaterialien mit geringen Wasserstoffüberspannungen, um kostengünstig arbeiten zu können.

10 Zur Zeit verwendet man für die Chloralkalielektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren Eisenkathoden, welche bei technischen Stromdichten von 1 bis 2,8 KA/m<sup>2</sup> Überspannungen von 250 bis 400 mV aufweisen.

15 Zur Herabsetzung der Überspannung, insbesondere bei der Elektrolyse wässriger Salzsäure, ist es bekannt, bei Verwendung von Graphitkathoden den Elektrolyten Salze bestimmter Metalle zuzusetzen. Diese Metalle scheiden sich während der Elektrolyse auf den Kathoden ab, wobei durch die so gebildeten Schichten die Wasserstoffüberspannung  
20 herabgesetzt wird. Gemäß der französischen Patentschrift 1 208 508 werden zu diesem Zwecke Kupfer, Nickel, Antimon, Silber, Gold, Kobalt, Eisen- und Platin-Salze zugesetzt (vgl. auch DL-Patentschrift 3 725). Gemäß der DE-AS 12 16 852 wird den Elektrolyten während der Elektrolyse ein Palladiumsalz zugesetzt. Um jedoch ausreichende Wirkungen zu erzielen, ist es erforderlich, erhebliche Mengen dieser Salze einzusetzen. Darüber hinaus haben diese Zusätze den weiteren Nachteil, daß die Wasserstoffüberspannung nur temporär unmittelbar nach ihrer Zugabe  
25 herabgesetzt wird. Um jedoch ausreichende Wirkungen zu erzielen, ist es erforderlich, erhebliche Mengen dieser Salze einzusetzen. Darüber hinaus haben diese Zusätze den weiteren Nachteil, daß die Wasserstoffüberspannung nur temporär unmittelbar nach ihrer Zugabe  
30 herabgesetzt wird, d.h., daß man während der Dauer der Elektrolyse periodisch oder kontinuierlich diese Zusätze zugeben muß, um die Wasserstoffüberspannung auf einen konstant niedrigeren Wert zu halten.

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/034265

- 3 -

In der britischen Patentschrift 1 004 380 werden Elektroden beschrieben, die aus einem Substrat aus einem leitenden Material bestehen, das mit einer Legierung beschichtet ist, die neben Molybdän und Wolfram mindestens eines der Elemente Eisen, Kobalt und Nickel enthält. Diese Schichten, die auf die verschiedensten Weisen auf das Substrat aufgebracht werden können, haben den Nachteil, daß sie in der Zelle in unbelastetem Zustand gegenüber dem Elektrolyten nicht korrosionsbeständig sind und daher unter Herauslösung des Wolframs und des Molybdäns von der Elektrodenoberfläche abröckeln. Abgesehen von diesem Nachteil ist es bei Verwendung dieser Elektroden auch nicht möglich, Diaphragmen- und Amalgamzellen im Verbund zu betreiben, da das in der Diaphragmenzelle in Lösung gegangene Molybdän und Wolfram in der Amalgamzelle zu Störungen durch Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung an der Quecksilber-Kathode führen würde.

In der DE-AS 12 73 498 ist ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrolytische Wasserzersetzer beschrieben, bei der eine die Überspannung herabsetzende Aktivierungsschicht auf Elektrodenoberflächen durch galvanische Abscheidung von porösem und eingelagerte Nickelverbindungen enthaltendem Nickel mit Hilfe eines Mattnickelbades bei pH-Werten von oberhalb 5,8 und Stromdichten von 10 bis 40 A/dm<sup>2</sup> erzeugt wird. Die Abscheidung derartiger Nickelschichten mit der gezielten Einlagerung von Nickelhydroxid ist aber nur schwer steuerbar, so daß hohe Ausschußquoten auftreten und solche Elektroden technisch bisher nicht verwendet worden sind.

In der US-PS 4 049 841 schließlich sind Kathoden beschrieben, die aus einem Träger aus Eisen bestehen auf dessen Oberfläche durch Flamm- oder Plasmaspritzen ein Metallpulver aufgebracht worden ist, das eine geringere Wasserstoff-

3003819

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

O.Z. 0050/034265

- 4 -

Überspannung als Eisen besitzt. Als solche Metalle werden beispielsweise Kobalt, Nickel, Platin, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Tantal, Niob, ihre Carbide, Nitride oder ihre Legierungen und Mischungen genannt. Nachteilig bei  
5 dieser Methode ist es, daß der Träger beim Beschichtungsprozeß nicht formstabil ist, daß hohe Pulververluste bis zu 65 % auftreten und daß die Wasserstoffüberspannungen dieser Elektroden etwa 180 bis 200 mV betragen. Ähnliche Elektroden sind in der DE-AS 20 02 298 beschrieben, die  
10 ebenfalls aus einer porösen Nickelschicht bestehen, die oberflächlich auf einer metallischen Unterlage aufgebracht sind.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Elektroden anzugeben, die insbesondere als Kathoden für Chloralkali-Elektrolyse-Zellen eingesetzt werden können, und die sich durch eine niedrige Wasserstoffüberspannung auszeichnen. Der vorliegenden Erfindung lag die weitere Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung solcher  
20 Elektroden anzugeben, das jederzeit reproduzierbar ist und gemäß dem man Elektroden herstellen kann, ohne daß hierbei Verformungen des Trägers auftreten.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe bei Elektroden, insbesondere Kathoden für Chloralkali-Elektrolyse-Zellen, bestehend aus einem Träger aus einem elektrisch leitenden Material und darauf aufgebrachten Aktivschichten, die neben Eisen Nickel und/oder Kobalt enthalten, dadurch gelöst werden kann, daß der Nickel und/oder Kobalt-Gehalt 10 bis.  
30 20 Gew.% beträgt.

35

Überraschenderweise zeigen Elektroden, deren Aktivschichten Nickel und Kobalt in dem angegebenen Bereich enthalten und obwohl ihr Eisengehalt sehr hoch ist, und 80 % und

130033/0052

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -

O.Z. 0050/034265

- 5 -

darüber beträgt, eine außerordentlich niedrige Wasserstoff-  
Überspannung.

Als Träger kommen praktisch alle elektrisch leitenden  
5 Materialien, die gegenüber dem geeigneten Elektrolyten  
beständig sind, vorzugsweise aber Eisen in Betracht.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen aktiven Schichten  
kann erfolgen durch Kathodenerstäubung, Bedampfung,  
10 Plasmabeschichtung, Flammspritzbeschichtung oder durch  
chemische Reduktion von auf dem Substrat aufgebrachten  
Verbindungen der genannten Metalle.

Besonders vorteilhaft werden jedoch die Aktivschichten  
15 elektrolytisch aus wässerigen Lösungen abgeschieden, da  
hierbei Elektroden mit besonders niedrigen Wasserstoff-  
Überspannungen erhalten werden und gegenüber anderen Ver-  
fahren, wie Flamm- oder Plamaspritzen nicht verformte Elek-  
troden erhalten werden. Hierzu haben sich insbesondere  
20 acetatgepufferte, essigsäure Elektrolyte bewährt. Als  
Acetat eignet sich insbesondere Ammoniumacetat. Der Essig-  
säuregehalt im Elektrolyten sollte 1,5 bis 10 Gew.% betra-  
gen. Die Konzentration an Eisensalzen bzw. Nickel- und  
Kobaltsalzen soll in etwa dem Verhältnis von Eisen : Ko-  
25 balt und/oder Nickel der auf dem Träger aufzubringenden  
Aktivschicht entsprechen. Die Gesamtmetallsalzkonzentra-  
tion im Elektrolyten sollte 0,5 bis 20 g/l, vorzugsweise <sup>4</sup>  
bis 10 g/l, jeweils bezogen auf den Metallgehalt des  
Salzes ausmachen. Als Metallsalze kommen die in den genann-  
30 ten Bereichen lösbar Salze in Frage, z.B. die Chloride,  
Nitrate, Sulfate, Acetate, Citrate und Tartrate.

Die elektrolytische Abscheidung erfolgt zweckmäßig bei  
erhöhten Temperaturen von z.B. 50°C, vorzugsweise 80 bis  
35 95°C. Um drucklos arbeiten zu können, sollte die Abschei-

- X -

- 6 -

- dung unterhalb des Siedepunktes des Elektrolyten erfolgen. Bei Anwendung erhöhter Temperaturen werden besonders gut haftende Aktivschichten mit besonders geringer Wasserstoffüberspannung erhalten. Die elektrolytrische Abscheidung
- 5 erfolgt bei Stromdichten von 10 bis 2 500 mA/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 50 bis 750 mA/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 1

- 10 Ein Eisenblech mit den Abmessungen von 20 x 150 x 2 mm wird in 10 gew.%iger wässriger Salzsäure abgebeizt und mit dest. Wasser gewaschen. Das gereinigte Eisenblech beschichtet man anschließend kathodisch in einem Elektrolytbad, welches 30 g Essigsäure, 38,5 g Ammoniumacetat, 25,5 g
- 15 FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O und 4,5 g NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O in 930 ml Wasser gelöst enthält, 10 Minuten bei einer Stromdichte von 300 mA/cm<sup>2</sup> und Temperatur von + 82°C. Nach der Beschichtung wird die fertige Kathode, deren Aktivschicht 86 Gew.% Eisen und 13,8 Gew.% Nickel enthält, in
- 20 13 gew.%iger wässriger Natronlauge eingesetzt und die kathodische Stromspannungskurve bei + 80°C aufgenommen. Es werden folgende Überspannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte ermittelt:
- 25 Stromdichte KA/m<sup>2</sup> 0,15 1,0 1,5 1,6 2,3 2,8  
Überspannung mV 18. 21 22 23 26 27

- Verwendet man zur Beschichtung ein Bad, welches nur 30 g NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O und kein Eisensalz zur Beschichtung
- 30 enthält, so beträgt die Überspannung bei 1,5 KA/m<sup>2</sup> unter sonst gleichen Bedingungen etwa 230 mV.

- 7 -

Beispiel 2

Ein Eisenblech wird wie in Beispiel 1 vorbereitet und in einem Elektrolyten, der 32 g Essigsäure, 40 g Ammoniumacetat, 24 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 3 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sowie 3 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 930 ml Wasser gelöst enthält, 3 Minuten bei  $+80^\circ\text{C}$  und einer kathodischen Stromdichte von 300 mA/cm<sup>2</sup> beschichtet. Die Aktivschicht der Elektrode enthält 85,8 Gew.% Eisen, 6,8 Gew.% Kobalt und 7,3 Gew.% Nickel. In 13 gew.%iger wässriger Natronlauge werden folgende Überspannungen bei  $+80^\circ\text{C}$  erhalten:

|                               |      |     |     |     |     |
|-------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| Stromdichte KA/m <sup>2</sup> | 0,15 | 1,0 | 1,5 | 2,3 | 2,8 |
| Überspannung mV               | 5    | 12  | 20  | 23  | 25  |

15

Beispiel 3

Ein Eisenblech mit den Abmessungen wie in Beispiel 1 wird durch Korundstrahlung oberflächlich gereinigt. Anschließend trägt man mit Hilfe des Plasmabrenners eine ca. 60,um dicke Schicht einer Eisennickellegierung auf, die 83 Gew.% Eisen und 17 Gew.% Nickel enthält. Für die Beschichtung wird ein Nickel-Eisen-Pulver der Korngröße <40,um>25,um verwendet. Als Trägergas kommt ein Argon-Wasserstoffgemisch (70 Vol.% Wasserstoff) zum Einsatz. In 13 gew.%iger wässriger Natronlauge erhält man bei  $+80^\circ\text{C}$  die folgenden kathodischen Überspannungswerte:

|                               |      |     |     |     |     |
|-------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| Stromdichte KA/m <sup>2</sup> | 0,15 | 1,0 | 1,5 | 2,3 | 2,8 |
| Überspannung mV               | 22   | 27  | 30  | 33  | 35  |

35.

3003819

BASF Aktiengesellschaft

- 7 -

O.Z. 0050/034265

- 8 -

Beispiel 4

9 Eisenbleche mit den Abmessungen 150 x 20 x 2 mm werden in 10 gew.%iger wässriger Salzsäure abgebeizt und mit  
 5 destilliertem Wasser gewaschen. Die Beschichtung erfolgt in einem acetatgepufferten Elektrolysebad (30 g/l Essigsäure, 38,5 g/l Ammoniumacetat) mit wachsenden, in der folgenden Tabelle angegebenen Metallsalzkonzentrationen bei Stromdichten von 3000 kA/m<sup>2</sup> und Temperaturen von 80°C  
 10 (Dauer der Abscheidung jeweils ca. 10 min).

In der folgenden Tabelle sind die Wasserstoffüberspannungen, gemessen in 13 gew.%iger Natronlauge, in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung des Beschichtungsbandes  
 15 und der daraus resultierenden Aktivschicht aufgeführt.

|    | Elektrode | Elektrolyt                                  |   | Aktivschicht<br>% Ni | Wasserstoff-<br>überspannung<br>bei 80°C<br>mV bei<br>1,5 KA/m <sup>2</sup> |
|----|-----------|---|---|----------------------|---|
|    |           | g FeCl <sub>2</sub><br>4 H <sub>2</sub> O/I | g NiCl <sub>2</sub><br>6 H <sub>2</sub> O/I |                      |   |
| 20 | 1         | 26,0  | 4,0   | 13,4                 | 20  |
|    | 2         | 25,0  | 5,0   | 14,2                 | 22  |
|    | a)        | -   | 30  | 100                  | 230   |
|    | b)        | 30  | -   | 0                    | 220   |
| 25 | c)        | 27,5  | 2,5   | 7,0                  | 77  |
|    | d)        | 20,0  | 10  | 29,7                 | 50  |
|    | e)        | 15  | 15  | 44,0                 | 56  |
|    | f)        | 10  | 20  | 62,8                 | 86  |
| 30 | g)        | 5   | 25  | 70,4                 | 140   |

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß Aktivschichten (Elektroden 1 und 2), deren Nickelgehalt innerhalb des beanspruchten Bereiches von 10 bis 20 Gew.% liegt, eine deutlich niedrigere Wasserstoffüberspannung aufweisen als  
 35

00-00-00  
3003819

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/034265

-9-

Aktivschichten, deren Nickelgehalt außerhalb dieses Bereiches liegt (Vergleichselektroden c)-g) und eine ganz erheblich niedrigere Wasserstoffüberspannung gegenüber Aktivschichten aufweisen, deren Aktivschicht nur aus Nickel oder Eisen besteht (Vergleichselektroden a) und b)).

5

Beispiel 5

9 Eisenbleche werden unter den Bedingungen des Beispiels 4 mit einer Aktivschicht versehen, die anstelle von Nickel Kobalt enthält.

10

In der folgenden Tabelle sind die Überspannungswerte der einzelnen Elektroden angegeben.

15

|    | Elektrode | Elektrolyt<br>g FeCl <sub>2</sub> .<br>4 H <sub>2</sub> O | Elektrolyt<br>g CoCl <sub>2</sub> .<br>6 H <sub>2</sub> O/I | Aktivschicht<br>% Co | Wasserstoff-<br>überspannung<br>bei 80°C<br>mV bei<br>1,5 KA/m <sup>2</sup> |
|----|-----------|---|---|----------------------|---|
| 20 | 1         | 26,2  | 3,8   | 13                   | 18  |
|    | 2         | 25  | 5   | 14,2                 | 17  |
|    | a)        | -   | 30  | 100                  | 250   |
|    | b)        | 30  | -   | 0                    | 220   |
|    | c)        | 27,5  | 2,5   | 7,0                  | 60  |
|    | d)        | 20  | 10  | 30,0                 | 26  |
|    | e)        | 15  | 15  | 44,2                 | 38  |
|    | f)        | 10  | 20  | 62,8                 | 82  |
|    | g)        | 5   | 25  | 69,3                 | 138   |

30 Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß Aktivschichten, deren Kobaltgehalt 10 bis 20 Gew.% beträgt (Elektroden 1 und 2), eine deutlich geringere Wasserstoffüberspannung gegenüber Aktivschichten aufweisen, deren Kobalt/Eisen-Gehalt außerhalb dieses Bereiches liegt (Vergleichselektroden c)-g))

35

130033/0052

3003819

BASF Aktiengesellschaft

- 9 -

O.Z. 0050/034265

-10-

"und die Wasserstoffüberspannung ganz erheblich unterhalb  
derjenigen von Aktivschichten liegt, die reines Eisen bzw.  
Kobalt enthalten (Vergleichselektroden a) und b)).

5

10

15

20

25

30

35

130033/0052